

公開特許公報

① 特開昭 50-91728

③ 公開日 昭50.(1975) 7.22

② 特願昭 48-143154

② 出願日 昭48.(1973) 12.19

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

7354 51
7354 51
7354 51

⑤ 日本分類

57 C2
57 C22
57 C21

⑤ Int.Cl?

H01M 10/24
H01M 10/22
H01M 4/36

特 許 願 (21)

昭和 48 年 12 月 19 日

特許庁長官殿

1 発明の名称

アルカリ電池

2 発明者

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社
氏名 松下 正治 (ほか1名)

3 特許出願人

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
(582) 松下電器産業株式会社
代表者 松下 正治

4 代理人

〒571
住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏名 (5971) 弁理士 中尾敏男 (ほか1名)

(連絡先 電話(06)453-3111 特許部分室)

5 添付書類の目録

- (1) 明細書
- (2) 図面
- (3) 委任状
- (4) 願書副本

1 通
1 通
1 通
1 通



明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ電池

2. 特許請求の範囲

負極活物質もしくはアルカリ電解液または両者にベンジル基を有する第4級アミンを含有させたことを特徴とするアルカリ電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、負極活物質に鉄、カドミウム、亜鉛を用い、電解液にアルカリ溶液を用いるアルカリ電池に関するもので、充放電特性の向上を目的とするものである。

従来からアルカリ電池の負極活物質として、鉄、カドミウム、亜鉛などが用いられてきたが、近年、低公害性、高エネルギー密度、かつ、軽量化を図ることなどから再び亜鉛が注目を集めている。鉄は水素過電圧が低く、カドミウム、亜鉛は特に、充電の際、発生する樹枝状結晶の抑止が困難なために充電が容易でなく寿命が短い欠点がある。特に放電の際電解液中に析出したカドミウムや亜鉛が、

充電によって電極基体上に電着されるとき dendritic 状に析出しやすく、対極に向かって成長し、正負極間に介在するセパレータを通過して正極と接触して短絡したり、あるいは短絡によって負極が損傷されて、電池性能が著しく低下する原因となっていた。

この欠点を解消する目的で負極活物質あるいはアルカリ電解液中に鉛、錫化合物を添加して、充電の際の亜鉛 dendritic の成長を抑止することが提案された。しかしながらこれらはいずれも金属被膜を形成し、金属負極表面を覆うために急速放電の瞬間放電利用率が低下することから、添加量は極度に制限されるという欠点があった。

本発明は負極活物質もしくはアルカリ電解液または両者にベンジル基を有する第4級アミンを添加することにより、放電反応を抑制することなく充電の際の樹枝状結晶を抑止すると同時に水素過電圧を増加させ、電池の充放電特性の向上を図るものである。

以下、本発明を特に樹枝状結晶の発生が顕著で

ある亜鉛を負極活物質とするニッケル-亜鉛アルカリ蓄電池に適用した例を説明する。

第1図はニッケル-亜鉛アルカリ蓄電池の一部欠角斜視図である。図において1は純粋ニッケルからなる正極板、2は酸化亜鉛粉末100重量部と長さ2〜3mmのポリアミド単線0.6重量部との混合体に2.5gのポリビニルアルコール水溶液40重量部を注入して、練合したペーストを糊または銀ネットに塗布乾燥した後、和紙で包被した負極板であり、正極板1と負極板2は可撓性の軟質ポリ塩化ビニル管で外周を絶縁した正極および負極リード3、4が各々取り付けられている。正、負両極のリード3、4は正極および負極端子6、6K各々一端が溶接されている。7はセパレータで、亜鉛負極2枚を各々セルロース織物で一重巻きし、次いでセロファン紙で二重巻きし、これをU字形に折り上げて負極板2を完全に包被している。このセパレータで包被された負極板の両側に正極板1を挿入し、交互に正、負両極板が対向するように極板群が構成されている。図に

示すものは正極板5枚、負極板4枚からなっている。8、9はポリスチレン系の合成樹脂からなる電槽と蓋で、蓋9Kは排気弁を内蔵した液口栓10がとりつけられている。

第2図は次の表に示す構成からなる公称3AHの高率放電用電池の充放電特性を示したものである。ここで充放電特性とは、1サイクルごと0.4Aで放電容量の150%を定電流充電したのち、毎回完全放電を行うものである。なお、電解液は30%のKOH水溶液である。

電池記号	添加剤	亜鉛極板	電解液
A	ドデシルジ(ヒドロキシエチル)メチル	0.05wt%	0
B	アンモニウムクロライド	0.5 wt%	0
C	同上	0	0.1 wt%
D		0	3.0 wt%
E	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド	0.05wt%	0
F		0.5 wt%	0
G	同上	0	0.1 wt%
H		0	3.0 wt%
I	ドデシルジ(メチル)ベンジル	0.05wt%	0
J	アンモニウムクロライド	0.5 wt%	0

K	ドデシルジ(メチル)ベンジル	0	0.1 wt%
L	アンモニウムクロライド	0	3.0 wt%
M	同上	0.05wt%	3.0 wt%
N		0	8.0 wt%
O	無添加	0	0

図に示した有機添加剤は全て第4級アミン類である。電池A〜Dは全て低い放電容量を示し、電池E〜Hは無添加の電池Oとほとんど同じいずれも大きな効果はないのに対して、電池I〜Nのみが著しく長寿命であり添加量に比例して寿命は長くなり許容添加量も大きい。添加剤が全て第4級アミン類であるのにもかかわらず電池寿命が著しく異なる原因は、亜鉛原子に結合するアルキル基や官能基に起因する特異吸着により説明できる。亜鉛負極の充放電反応における各々の添加剤の吸着挙動を定量分析した結果、ドデシルジ(ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムクロライドは充電時よりもむしろ放電時亜鉛に吸着して、亜鉛の放電反応を抑制するために放電利用率は低

下し、脱離しないために寿命は短くなる。これに比べてドデシルトリメチルアンモニウムクロライドとドデシルジ(メチル)ベンジルアンモニウムクロライドは充電時、亜鉛に吸着し、放電時には脱離する傾向がみられるが、後者は前者に比べ水素過電圧が高く、充電時水素サイトに吸着し、同時に dendrite の成長を著しく抑制する効果を有する。また、放電の際には脱離する傾向にあることから、亜鉛サイトに吸着しないと考えられる。充放電サイクル初期に無添加の場合に比べ、低い放電容量を示すのは、平滑電析効果により亜鉛の反応面積が一定であるためである。許容添加量は、電解液量1ccあたり0.0003gから0.2gであり、これ以上添加するとニッケル正極に対して悪影響がみられる。しかしながら空気極を用いる場合は、2倍の許容量がある。また、負極活物質中に添加する場合は、1gあたり0.0003g〜0.2gである。

以上のことから第4級アミン類の中でもベンジル基を有するドデシルジ(メチル)ベンジルアン

モニウムクロライドは亜鉛負極の長寿命化に著しく有効であることは明白である。またベンジル基のエチレン鎖の数が0~3の場合、同様に有効であり、ベンジル基の数が1~3の場合有効である。環素原子に結合する官能基が4個ともベンジル基に置換されると若干放電力は立体障害等により弱くなるため効果は弱くなる。総じて、ベンジル基を有する第4級アミンは亜鉛、カドミウム、鉄などに吸着し、水素過電圧を高くし、樹枝状結晶を著しく抑制し、電池の長寿命化に有効である。これらの第4級アミンの水酸化物、臭化物、塩化物、硫酸塩は特に有効である。電解液としては、 KOH 、 LiOH 、 NaOH あるいはそれらの混合組成の比率いかなを問わず有効である。

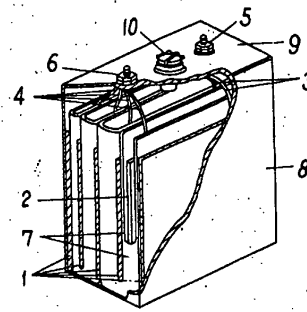
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例におけるニッケル-亜鉛アルカリ電池の一部欠角斜視図。第2図は同電池の充放電特性を示す図である。

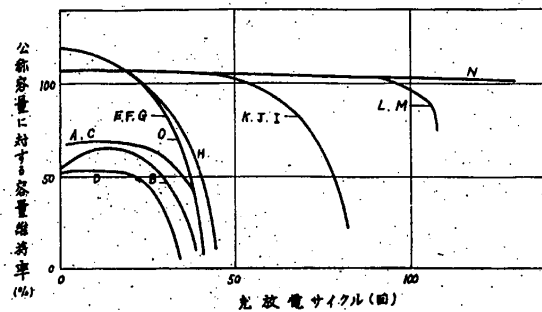
1.....正極、2.....負極、7.....セパレータ、

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



6 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住所	大阪府門真市大字門真1006番地			
	松下電器産業株式会社内			
氏名	大	平	山	孝
住所	同	所	所	所
氏名	大	平	山	孝
住所	同	所	所	所
氏名	大	平	山	孝

(2) 代理人

住所	大阪府門真市大字門真1006番地	
	松下電器産業株式会社内	
氏名	(6152) 弁理士	栗 野 重 幸